

3/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011391656

WPI Acc No: 1997-369563/\*199734\*

**Moisture-permeable films or sheets production - by hot-moulding  
thermoplastic polyurethane formed by reacting polyethylene glycol, chain  
extenders and poly-isocyanate(s)**

Patent Assignee: NIPPON MIRACTORAN KK (NIMI-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9157409	A	19970617	JP 95337836	A	19951201	199734 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95337836 A 19951201

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9157409	A		5		

Abstract (Basic): JP 9157409 A

Permeable films or sheets are obtained by hot-moulding thermoplastic polyurethane (PU) resins having a permeability of at least 5000 g/m<sup>2</sup> per 24 hours at a thickness of 30  $\mu$ . These resins are prepared by reacting in the absence of solvent: (a) 50-70 wt.% of polyethylene glycol (PEG) having an average molecular wt. of 500-5000; (b) chain extenders; and (c) polyisocyanates, the total amount of (b) and (c) being 50-30 wt.%, and the ratio of number of isocyanate groups of (c) to number of all active hydrogen groups of (a) and (b) (R value) being 0.9-1.2.

USE - Permeable films or sheets produced by hot-moulding the proposed thermoplastic PU resins, are used for seats for paper diapers, tapes for adhesive plasters, back-up sheets, anti-mildewing sheets, fresh packaging materials.

ADVANTAGE - The thermoplastic PU resins have good permeability and film or sheet-mouldability.

Dwg.0/0

Derwent Class: A25; A92; A96; D22; F07

International Patent Class (Main): C08J-005/18

International Patent Class (Additional): C08G-018/66; C08L-075-04

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157409

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F F		C 0 8 J 5/18	C F F
C 0 8 G 18/66	N E U		C 0 8 G 18/66	N E U
// C 0 8 L 75:04				

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-337836

(22)出願日 平成7年(1995)12月1日

(71)出願人 592016821

日本ミラクトラン株式会社  
東京都港区芝5丁目29番12号

(72)発明者 原田 寿志

京都市伏見区羽東師菱川町193-1 ネオ  
ボナール高塚 I 1703号

(72)発明者 石原 良人

神奈川県愛甲郡愛川町中津1406-6

(74)代理人 弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

(54)【発明の名称】 透湿フィルム又はシート、及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 簡単な工程で熱可塑性ポリウレタン樹脂を成形して透湿性に優れたフィルム又はシートを提供する。また、その製造方法、並びにそれに使用するポリエチレングリコール系の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】 平均分子量500～5000のポリエチレングリコール50～70重量%と鎖延長剤及びポリイソシアネートの合計50～30重量%を、ポリエチレングリコール及び鎖延長剤の全活性水素基モル数に対するポリイソシアネートのイソシアネート基モル数の比が0.9～1.2の範囲で、無溶媒で反応させて得られる厚さ30μmでの透湿度5000 (g/m<sup>2</sup>・24時間)以上の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法である。そして、この熱可塑性ポリウレタン樹脂を熱間成形してなる透湿フィルム又はシート、並びにその製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均分子量500～5000のポリエチレングリコール50～70重量%と鎖延長剤及びポリイソシアネートの合計50～30重量%を、ポリエチレングリコール及び鎖延長剤の全活性水素基モル数に対するポリイソシアネートのイソシアネート基モル数の比が0.9～1.2の範囲で、無溶媒で反応させて得られる厚さ30 $\mu$ mでの透湿度5000 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間)以上の熱可塑性ポリウレタン樹脂を熱間成形してなる透湿フィルム又はシート。

【請求項2】 平均分子量500～5000のポリエチレングリコール50～70重量%と鎖延長剤及びポリイソシアネートの合計50～30重量%を、ポリエチレングリコール及び鎖延長剤の全活性水素基モル数に対するポリイソシアネートのイソシアネート基モル数の比が0.9～1.2の範囲で、無溶媒で反応させて厚さ30 $\mu$ mでの透湿度5000 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間)以上の熱可塑性ポリウレタン樹脂を合成し、次いでこの熱可塑性ポリウレタン樹脂を熱間成形することを特徴とする透湿フィルム又はシートの製造方法。

【請求項3】 平均分子量500～5000のポリエチレングリコール50～70重量%と鎖延長剤及びポリイソシアネートの合計50～30重量%を、ポリエチレングリコール及び鎖延長剤の全活性水素基モル数に対するポリイソシアネートのイソシアネート基モル数の比が0.9～1.2の範囲で、無溶媒で反応させることを特徴とする厚さ30 $\mu$ mでの透湿度5000 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間)以上の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエチレングリコール系の熱可塑性ポリウレタン樹脂を熱間成形した透湿フィルム又はシート、及びその製造方法、並びにそれに使用する熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリウレタン樹脂に透湿性を付与する方法としては、水溶性物質をポリウレタン樹脂に混合し、フィルム化した後に水などにより水溶性物質を溶出し物理的に透湿化する方法が知られている。一方、特開平6-49169号公報及び特開平7-70936号公報などには、ポリウレタン樹脂の構成成分であるポリオールとしてポリエチレングリコールなどの親水性ポリオールを用いて透湿性を付与する方法が示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来の水溶性物質を溶出するポリウレタン樹脂への透湿性付与方法は工程が複雑であり、汙水、汙液の回収、処理などでコスト高になるという問題があった。また、特開

平6-49169号公報及び特開平7-70936号公報の方法には、両者とも溶媒を用いるポリウレタン樹脂の製造に関するものと推察され、フィルム化などの加工時に溶媒を除去する必要がある、製造工程が複雑でしかも大気汚染などの問題があった。

【0004】本発明は、これら従来公知の問題点を解決して、簡単な工程で熱可塑性ポリウレタン樹脂を成形して透湿性に優れたフィルム又はシートを提供すると共に、その製造方法、並びにそれに使用するポリエチレングリコール系の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この様な従来の問題点を解決するため鋭意検討した結果、使用する特定平均分子量のポリエチレングリコールの使用比率を特定の範囲に制限すれば、無溶媒で透湿性及びフィルム又はシート成形性に優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明により、平均分子量500～5000のポリエチレングリコール50～70重量%と鎖延長剤及びポリイソシアネートの合計50～30重量%を、ポリエチレングリコール及び鎖延長剤の全活性水素基モル数に対するポリイソシアネートのイソシアネート基モル数の比が0.9～1.2の範囲で、無溶媒で反応させて得られる厚さ30 $\mu$ mでの透湿度5000 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間)以上の熱可塑性ポリウレタン樹脂を成形してなる透湿フィルム又はシートが提供される。

【0007】また本発明により、平均分子量500～5000のポリエチレングリコール50～70重量%と鎖延長剤及びポリイソシアネートの合計50～30重量%を、ポリエチレングリコール及び鎖延長剤の全活性水素基モル数に対するポリイソシアネートのイソシアネート基モル数の比が0.9～1.2の範囲で、無溶媒で反応させて厚さ30 $\mu$ mでの透湿度5000 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間)以上の熱可塑性ポリウレタン樹脂を合成し、次いでこの熱可塑性ポリウレタン樹脂を成形することを特徴とする透湿フィルム又はシートの製造方法が提供される。

【0008】更に本発明により、平均分子量500～5000のポリエチレングリコール50～70重量%と鎖延長剤及びポリイソシアネートの合計50～30重量%を、ポリエチレングリコール及び鎖延長剤の全活性水素基モル数に対するポリイソシアネートのイソシアネート基モル数の比が0.9～1.2の範囲で、無溶媒で反応させることを特徴とする厚さ30 $\mu$ mでの透湿度5000 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間)以上の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリエチレングリコールの平均分子量は500～5000の範囲、好ましくは1000～2500の範囲である。平均分子量500未満では、ソフトセグメントとしての性能が発揮できず、5000を超えては、ポリウレタン樹脂合成時の作業性や熱間成形できる溶融時強度の面で好ましくない。高透湿性とフィルム又はシート成形性を求めるには、熱可塑性ポリウレタン樹脂中のポリエチレングリコール含有量を50～70重量%の範囲に設定することが必要である。ポリエチレングリコールが50重量%未満では透湿性が低下し、70重量%を超えるとフィルム又はシート成形性が劣り熱間成形が難しくなる。熱可塑性ポリウレタン樹脂中のポリエチレングリコール50～70重量%を維持した中で、他の長鎖ポリオール、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル系グリコール及び／又はポリエチレングリコールとのコポリエーテル系グリコール、またポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール等のポリエステル系ポリオールを一部併用することもでき、本発明におけるポリエチレングリコール50～70重量%とはこの場合を含むことを意味する。更に、本発明に用いられるポリエチレングリコールの水分含有率は0.05重量%以下であることが好ましく、CPR（アルカリ度）は5.0以下が好ましく特に3.0以下が好ましい。CPRの数値は、ウレタン化の反応性に大きく影響し、5.0を超えると発泡現象の原因となり、製品の褐色化や機械的物性の低下等につながる。

【0010】本発明に用いられる鎖延長剤は、平均分子量500未満の活性水素を2個以上有する化合物であり、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ビス-β-ヒドロキシエトキシベンゼン等を例示することができ、これらは単独又は混合して用いることができる。ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、トリレンジアミン、モノエタノールアミン等のアミン類も一部併用することができる。

【0011】本発明に用いられるポリイソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートあるいはこれらの異性体等の芳香族ジイソシアネート、また、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、また、シクロヘキサレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等

の脂環式ジイソシアネート等が挙げられ、これらは単独又は混合して用いることができる。

【0012】本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂は、ポリエチレングリコール、鎖延長剤、ポリイソシアネートの3成分を、ポリエチレングリコール及び鎖延長剤の全活性水素基モル数に対するポリイソシアネートのイソシアネート基モル数の比（R値）を0.9～1.

2、好ましくは1.0～1.1になるように設定して反応させる。R値が0.9未満又は1.2を超える場合は、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の平均分子量が適当な大きさにならず、目的の樹脂が得られない。本発明において鎖延長剤の使用量は、鎖延長剤の種類、ポリエチレングリコールの平均分子量及び上記数値制限により異なるが、例えば、鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを使用し、分子量2000のポリエチレングリコール及びジフェニルメタンジイソシアネートを使用した場合、全使用量中の1,4-ブタンジオール量は約5.6～11.6重量%になる。

【0013】本発明の無溶媒による熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法としては、公知の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法、例えば、ワンショット法、プレポリマー法、バッチ法、連続法、押出機法、ニーダー法等のいずれの方法も採用できる。例えば、ニーダーによる方法では、ポリエチレングリコール、鎖延長剤をニーダーに仕込み、60℃に加温後、ポリイソシアネートを投入し、10～60分間反応させることにより、フレーク状の熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造することができる。このフレークは、必要に応じて押出機によりペレット状にする。

【0014】本発明において触媒の使用は必須ではないが、熱可塑性ポリウレタン樹脂を製造する際に、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の第3級アミン類や、これら第3級アミン類のカルボン酸塩、また、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅等のナフテン酸金属塩類あるいはオクテン酸金属塩の他に、オレイン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、オクテン酸錫等の有機金属類、また、トリエチルフォスフィン、トリブチルフォスフィン等のアルキルフォスフィン類等の公知の触媒を使用することもできる。

【0015】本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂には、フィルム又はシート成形性改善のため無機系ワックス、有機系ワックス、プロテイン粉末、他の加工性助剤等、特性改善のために酸化防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、他の熱可塑性樹脂等、その他に色材、艶消し剤等も適宜添加することができる。このうちプロテイン粉末の添加は、フィルム成形時のタック性とフィルム成形性を改善するうえで特に有効であり好ましい。

【0016】本発明において熱可塑性ポリウレタン樹脂からフィルム又はシートへの成形は、押出機によるTダイ法、インフレーション法など、カレンダー加工法、ホ

ットメルト法等により通常の熱間成形条件で行うことができる。本発明の透湿フィルム又はシートは、JIS Z-0208B法に準ずる測定で、フィルム又はシート厚さ30 $\mu$ mにおいて5000 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間)以上の透湿度を示すものであり、透湿性を求められるアパレル、メディカル、結露防止、鮮度保持包装材等の分野に利用できる。

#### 【0017】

【発明の効果】本発明によれば、特定平均分子量のポリエチレングリコールを特定の比率で使用して透湿性及びフィルム又はシート成形性に優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂を無溶媒で製造することができる。この熱可塑性ポリウレタン樹脂は、公知の熱間成形法で容易に例えば厚さ5 $\mu$ mまでのフィルムから2mm程度のシートまで成形することができるほか、無溶媒で製造できることから水溶性物質を添加、溶出させてフィルム成形する方法や溶液タイプからフィルム成形する方法に比べてコスト、公害、作業環境等の面で有利である。本発明の透湿フィルム又はシートは、紙おむつ用シート、キズバンド用テープ、バックアップ材シート、結露防止シート、鮮度保持包装材等に好適に使用される。

#### 【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限して解釈されるものではない。なお、実施例及び比較例において、「部」、「%」はそれぞれ「重量部」、「重量%」を意味する。

#### 【0019】実施例1

1リットルの反応容器に、脱水された110 $^{\circ}\text{C}$ の平均分子量2000 (水酸基価56.4 $\text{mg KOH}/\text{g}$ )、CPR1.4のポリエチレングリコール100部、30 $^{\circ}\text{C}$ の1,4-ブタンジオール18部、常温の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート65部をR値設定1.04で順次投入し攪拌した。反応重合物が90 $^{\circ}\text{C}$ になった段階でバットに流し込み、115 $^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱し、次いで冷却してバット上で固化させて熱可塑性ポリウレタン樹脂を得た。この塊状物をフレーク状に粉碎し、押出機にてペレット形状に加工した。得られたペレットを東洋精機製ラポプラストミルのTダイを使って厚さ30 $\mu$ mのフィルムに熱間成形し、フィルム成形の可否及び成形直後のフィルムのタック性を評価した。また、このフィルムの透湿度 (JIS Z-0208B法に準ずる)を測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0020】実施例2

実施例1で用いた同じ容器に、脱水された110 $^{\circ}\text{C}$ の平均分子量1000 (水酸基価113 $\text{mg KOH}/\text{g}$ )、CPR2.5のポリエチレングリコール100部、30 $^{\circ}\text{C}$ の1,4-ブタンジオール18部、常温の4,4'-

ジフェニルメタンジイソシアネート80部をR値設定

1.06で順次投入し攪拌した。反応重合物が90 $^{\circ}\text{C}$ になった段階でバットに流し込み、115 $^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱し、次いで冷却してバット上で固化させて熱可塑性ポリウレタン樹脂を得た。この塊状物をフレーク状に粉碎し、押出機にてペレット形状に加工した。得られたペレットは、実施例1と同様にフィルムの成形性、成形直後のフィルムのタック性及び透湿度を評価、測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0021】実施例3

実施例1で製造されたフレーク状の熱可塑性ポリウレタン樹脂100部に対してプロテイン粉末 (昭和電工:トリアゼットCX260-1)3部を均一にドライブレンドし、押出機にてペレット形状に加工した。得られたペレットを実施例1と同様にフィルムの成形性、成形直後のフィルムのタック性及び透湿度を評価、測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0022】比較例1

実施例1で用いた同じ容器に、脱水された110 $^{\circ}\text{C}$ の平均分子量1000 (水酸基価113 $\text{mg KOH}/\text{g}$ )、CPR2.5のポリエチレングリコール100部、30 $^{\circ}\text{C}$ の1,4-ブタンジオール22部、常温の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート89部をR値設定1.03で順次投入し攪拌した。反応重合物が90 $^{\circ}\text{C}$ になった段階でバットに流し込み、115 $^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱し、次いで冷却してバット上で固化させて熱可塑性ポリウレタン樹脂を得た。この塊状物をフレーク状に粉碎し、押出機にてペレット形状に加工した。得られたペレットを、実施例1と同様にフィルムの成形性、成形直後のフィルムのタック性及び透湿度を評価、測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0023】比較例2

実施例1で用いた同じ容器に、脱水された110 $^{\circ}\text{C}$ の平均分子量2000 (水酸基価56.4 $\text{mg KOH}/\text{g}$ )、CPR1.4のポリエチレングリコール100部、30 $^{\circ}\text{C}$ の1,4-ブタンジオール6.8部、常温の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート32部をR値設定1.02で順次投入し攪拌した。反応重合物が90 $^{\circ}\text{C}$ になった段階でバットに流し込み、115 $^{\circ}\text{C}$ で15分間加熱し、次いで冷却してバット上で固化させて熱可塑性ポリウレタン樹脂を得た。この塊状物をフレーク状に粉碎し、押出機にてペレット形状に加工した。得られたペレットを実施例1と同様にフィルムの成形性、成形直後のフィルムのタック性及び透湿度を評価、測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0024】

#### 【表1】

	7			8	
	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
ポリエチレングリコールのCPR	1.4	2.5	1.4	2.5	1.4
R値	1.04	1.06	1.04	1.03	1.02
熱可塑性ポリウレタン樹脂中のポリエチレングリコールの量 (%)	54.6	50.6	54.6	47.4	72.0
生成熱可塑性ポリウレタン樹脂の外観 発泡 着色	なし なし	なし なし	なし なし	なし なし	なし なし
フィルムの性能 フィルム成形性 成形直後のタック性 透湿度 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}/\text{厚さ}$ $30\mu\text{m}$ )	可 $\Delta$ 6540	可 $\Delta$ 6630	可 $\bigcirc$ 6580	可 $\bigcirc$ 2890	不可

タック性評価；

$\bigcirc$ ：フィルム同士を合わせても粘着せず。

\*  $\Delta$ ：フィルム同士を合わせると粘着するが剥がせ得る。

\*